

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-100357

(P2002-100357A)

(43) 公開日 平成14年4月5日 (2002.4.5)

(51) Int.Cl.<sup>1</sup>  
 H 01 M 4/58  
 4/02  
 10/40

識別記号

F I  
 H 01 M 4/58  
 4/02  
 10/40

テ-マ-ト<sup>2</sup>\*(参考)  
 5 H 02 9  
 C 5 H 05 0  
 Z

(21) 出願番号 特願2000-289763(P2000-289763)

(22) 出願日 平成12年9月25日 (2000.9.25)

(71) 出願人 000108030

セイミケミカル株式会社  
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

(72) 発明者 数原 学

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号  
セイミケミカル株式会社内

(72) 発明者 砂原 一夫

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号  
セイミケミカル株式会社内

(74) 代理人 100083404

弁理士 大原 折也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 広い電圧範囲での使用を可能とし、容量が高く、充放電サイクル耐久性に優れた高安全性の非水電解液二次電池用正極材料を得る。

【解決手段】 リチウム遷移金属複合酸化物を主成分とする正極活性質層を備えたリチウム二次電池において、上記リチウム遷移金属複合酸化物に、R-3m菱面体構造を有し  $L_i_x N_i y M_n - y - z M_z O_2$  (ただし、xは0.9 ≤ x ≤ 1.2、yは0.40 ≤ y ≤ 0.60、zは0 ≤ z ≤ 0.2であり、MはFe、Co、Cr、Al原子のいずれかから選択される。) で表されるリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物と、R-3m菱面体構造を有し、 $L_i x C_o O_2$  (ただし、xは0.9 ≤ x ≤ 1.1である。) で表されるリチウム-コバルト複合酸化物との混合物を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム遷移金属複合酸化物を主成分とする正極活物質層を備えたリチウム二次電池において、上記リチウム遷移金属複合酸化物が、 $L_{1-x}Ni_yMn_{1-y-z}M_xO_2$ （ただし、 $x$ は0.9≤ $x$ ≤1.1、 $y$ は0.40≤ $y$ ≤0.60、 $z$ は0≤ $z$ ≤0.2であり、MはFe、Co、Cr、Al原子のいずれかから選択される。）で表されるリチウムニッケルーマンガン-M複合酸化物と、R-3m菱面体構造を有し、 $L_{1-x}CoO_2$ （ただし、 $x$ は0.9≤ $x$ ≤1.1である。）で表されるリチウムゴーパルト複合酸化物との混合物からなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 上記混合物中の上記リチウムニッケルーマンガン-M複合酸化物の含有量が2.0～7.0重量%であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 上記混合物の粉末プレス密度が3.0g/cm<sup>3</sup>以上であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 上記リチウムニッケルーマンガン-M複合酸化物がR-3m菱面体構造であることを特徴とする請求項1、2または3に記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、改良された正極活物質層を備えたリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、小型、軽量でかつ高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池に対する期待が高まっている。非水電解液二次電池用の活物質には、LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiMnO<sub>2</sub>などのリチウムと遷移金属の複合酸化物が知られている。

【0003】 その中で特に最近では、安全性が高くかつ安価な材料として、リチウムとマンガンの複合酸化物の研究が盛んに行なわれており、これらを正極活物質に用いて、リチウムを吸収、放出することができる炭素材料等の負極活物質と組み合わせることによる、高電圧、高エネルギー密度の非水電解液二次電池の開発が進められている。

【0004】 一般に、非水電解液二次電池用に用いられる正極活物質は、主生活物質であるリチウムにコバルト、ニッケル、マンガンをはじめとする遷移金属を固溶させた複合酸化物からなる。その用いられる遷移金属の種類によって、電気容量、可逆性、動作電圧、安全性などの電極特性が異なる。例えば、Li<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub>のようにコバルトやニッケルを固溶させたR-3m菱面体岩塩層状複合酸化物を正極活物質に用いた非水電解液二次電池は、それぞれ140～160mAh/gおよび180～200mAh/gと比較的

高い容量密度を達成できるとともに、2.5～4.3Vといつた高い電圧域では良好な可逆性を示す。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、電池を充電した際に、充電時の正極活物質と電解液溶媒との反応により電池が発熱しやすい問題や、原料となるコバルトやニッケルが高価であるので活物質のコストが高くなる問題がある。一方、比較的安価なマンガンを原料とするLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>からなるスピネル型複合酸化物を活物質に用いた非水電解液二次電池は、充電時の正極活物質と電解液溶媒との反応により電池が比較的発熱しにくいものの、容量が上述のコバルト系およびニッケル系活物質にくらべ1.00～1.20mAh/gと低く、充放電サイクル耐久性が乏しいといった課題があるとともに、3V未満の低い電圧領域で急速に劣化する課題もある。

【0006】 これらの単独のリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として使用する代わりに、斜方晶系のLiMnO<sub>2</sub>と、LiNiO<sub>2</sub>、LiCoO<sub>2</sub>およびLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>からなる群より選択される少なくとも一種のリチウム遷移金属複合酸化物を混合することが特開平9-180718号公報に提案されている。かかる混合物を用いた電池はLiMnO<sub>2</sub>に起因して、充放電サイクル耐久性が不足する問題がある。

【0007】 また、特開平11-3698号公報にはLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiNiO<sub>2</sub>およびLiCoO<sub>2</sub>の3種混合物からなるリチウム二次電池が提案されている。かかるLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiNiO<sub>2</sub>およびLiCoO<sub>2</sub>の3種混合物を用いた電池は充放電電圧4.3～3.0V範囲では単位重量当たりのLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の放電容量が低いので必然的に混合物も放電容量が低い問題がある。

【0008】 本発明は、このような課題を解決するためになされたもので、その目的は、広い電圧範囲での使用を可能とし、容量が高く、充放電サイクル耐久性に優れた高安全性の非水電解液二次電池用正極材料を用いた高エネルギー密度かつ高電流放電特性の良い非水電解液二次電池を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明は、リチウム遷移金属複合酸化物を主成分とする正極活物質層を備えたリチウム二次電池において、上記リチウム遷移金属複合酸化物が、R-3m菱面体構造を有し、 $L_{1-x}Ni_yMn_{1-y-z}M_xO_2$ （ただし、 $x$ は0.9≤ $x$ ≤1.1、 $y$ は0.40≤ $y$ ≤0.60、 $z$ は0≤ $z$ ≤0.2であり、MはFe、Co、Cr、Al原子のいずれかから選択される。）で表されるリチウムニッケルーマンガン-M複合酸化物と、R-3m菱面体構造を有し、 $L_{1-x}CoO_2$ （ただし、 $x$ は0.9≤ $x$ ≤1.1である。）で表されるリチウムゴーパルト複合酸化物との混合物からなることを特徴として

いる。

【0010】本発明において、上記リチウムニッケルーマンガン-M複合酸化物はR-3m菱面体構造であることが好ましい。なお、yが0.40未満であると安定なR-3m菱面体構造をとりにくくなるので好ましくない。また、yが0.60を超えると安全性が低下するので好ましくない。yは特に好ましくは0.45～0.55が採用される。xは容量発現のため、0.9≤x≤1.2が採用される。

【0011】このリチウムニッケルーマンガン-M複合酸化物に対し、さらにFe、Co、Cr、Alのいずれかの原子を加えることにより、充放電サイクル耐久性、安全性、容量等の向上が図れる。M原子の添加量zは0～0.2で、好ましくは0.1～0.18、特に好ましくは0.05～0.16である。

【0012】本発明で用いるもう一方の上記リチウム複合酸化物は、R-3m菱面体構造を有し、 $L_{1-x}C_{x}O_2$ （ただし、xは0.9≤x≤1.1である。）で表されるリチウムーカバルト複合酸化物である。また、このリチウムーカバルト複合酸化物に対して、充放電サイクル耐久性や放電特性改良のため、さらにカルシウム、マグネシウム、チタン、タンタル、ニオブ、ジルコニウム、ハニウム、アルミニウムなどの金属をカバルトに対して原子比で0.001～5%添加し、例えばリチウムーカバルトカルシウム複合酸化物としてもよい。

【0013】本発明において、上記混合物中の上記リチウムニッケルーマンガン-M複合酸化物の含有量は20～70重量%であることが好ましい。上記含有量が20重量%未満であるとリチウム電池の安全性が乏しくなり、高価なカバルト酸リチウムの使用量が多くなるので好ましくない。また、上記含有量が70重量%を超えるとリチウム二次電池の高電流放電特性が低下したり、容量が低下するので好ましくない。特に好ましい上記含有量は30～60重量%である。

【0014】本発明において、上記複合酸化物の混合物粉末は粉末のみを1t/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス充填したときの粉体プレス密度が3.0g/cm<sup>3</sup>以上であることが好ましい。これによれば、上記混合物をスラリーとして焦電体アルミ硝に塗工・乾燥・プレスした際に体積当たりの容量を高くすることができる。特に好ましくは粉体プレス密度は3.15g/cm<sup>3</sup>以上である。

3.0g/cm<sup>3</sup>以上の粉体プレス密度は、混合物粉体の粒径分布を適正化することにより達成される。すなわち、粒径分布に幅があり、少粒径の体積分率が20～50%であり、大粒径の粒径分布を狭くすること等により高密度化が計られる。

【0015】本発明の混合物を用いると、混合に用いたそれぞれの単独のリチウム遷移金属複合酸化物を用いた場合より、容量、安全性のバランスが向上した電池性能が発現できる。また、単独のリチウム遷移金属化合物か

らなり、かつ、混合に用いた遷移金属元素含量と同じである正極活性質を用いた場合より容量と安全性並びに充放電サイクル安定性の優れた電池性能を得ることができる。かかる、物理的混合物の方が単独物質より優れる原因は明らかではないが、リチウムニッケルーマンガーン複合酸化物（Ni/Mn=0.6/0.4～0.4/0.6）が特段に安全性が高く、容量の発現性が比較的良いため、混合により相乗効果が発現したものと考えられる。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】本発明に用いる結晶構造が菱面体のR-3mからなる、 $L_{1-x}N_iM_{1-y-z}M_2O_2$ （リチウムニッケルーマンガン-M複合酸化物）製法としては、例えばマンガン化合物とリチウム化合物とニッケル化合物の混合物を不活性ガス雰囲気下あるいは大気中で固相法500～800°C焼成すること、500～850°Cでの溶融塩法が挙げられる。

【0017】また、本発明に用いる結晶構造が菱面体層状岩塩型構造からなる、リチウムニッケルーマンガーン-M複合酸化物は、例えばニッケルーマンガン-金属元素からなる複合酸化物あるいは複合水酸化物とマンガン化合物とリチウム化合物の混合物を酸素ガス含有雰囲気下で固相法500～1000°C焼成すること、500～850°Cのリチウム含有溶融塩中にニッケルーマンガーン-金属元素M含有化合物を添加する溶融塩法により得ることができる。

【0018】ニッケル源原料としては、酸化物（NiOなど）、水酸化物（Ni(OH)<sub>2</sub>）、オキシ水酸化物（NiOOH）などが挙げられる。マンガン源原料としては、酸化物（Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO、MnO<sub>2</sub>など）、これら酸化物の水和物、オキシ水酸化物などが挙げられる。マンガン源原料としては、3種のマンガンの化合物がより好ましい。これらのマンガン源原料は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0019】金属元素（M）源原料としては、单体金属、水酸化物、酸化物、オキシ水酸化物、塩化物、硝酸塩等が使用される。これらの金属元素（M）源原料は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0020】本発明の混合物の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛、ケッチエンブラック等のカーボン系導電材と結合材を混合することにより正極合物が形成される。結合材には、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂等が用いられる。本発明の混合物の粉末と導電材と結合材ならびに結合材の溶媒または分散媒からなるスラリーをアルミニウム箔等の正極集電体に塗工・乾燥およびアレス圧延して正極活性質層を正極集電体上に形成する。

【0021】本発明のリチウム電池において、電解質溶液の溶媒としては炭酸エチルが好ましい。炭酸エチル

ルは環状、鎖状いずれも使用できる。環状炭酸エステルとしてはブロビレンカーボネート、エチレンカーボネート等が例示される。鎖状炭酸エステルとしてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルブロビルカーボネート、メチルイソブロビルカーボネート等が例示される。

【0022】本発明では、上記炭酸エステルを単独でまたは2種以上を混合して使用できる。また、他の溶媒と混合して使用してもよい。また、負極物質の材料によっては、鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良できる場合がある。また、これらの有機溶媒にフッ化ビニリデンーへキサフルオロブロビレン共重合体（例ええばアトケム社カイナー）、フッ化ビニリデンーへキサフルオロブロビルビニルエーテル共重合体等を添加し、下記の溶質を加えることによりゲルポリマー電解質としてもよい。

【0023】溶質としては、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{C}_2\text{CO}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等をアノンとするリチウム塩のいずれか1種以上を使用することが好ましい。上記の電解質溶液またはポリマー電解質は、リチウム塩からなる電解質を上記溶媒または複合含有ポリマーに0.2~2mol/lの濃度で添加するのが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオン導通度が低下し、電解質の電気伝導度が低下する。より好ましくは0.5~1.5mol/lが選定される。セバレータには多孔質ポリエチレン、多孔質ポリブロビレンフィルムが使用される。

【0024】本発明における負極物質は、リチウムイオンを吸収、放出可能な材料である。これらの負極物質を形成する材料は特に限定されないが、例えばリチウム合金、リチウム合金、炭素材料、周表期I~V族の金属を主体とした酸化物、炭素化合物、酸化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物等が挙げられる。

【0025】炭素材料としては、様々な熱分解条件で有機物を熱分解したや人造黒鉛、天然黒鉛、土壤黒鉛、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛等を使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。負極集電体としては、銅箔、ニッケル箔等が用いられる。

【0026】本発明における正極および負極は、活物質を有機溶媒と混練してスラリーとし、このスラリーを金属箔集電体に塗布、乾燥、プレスして得ることが好ましい。本発明のリチウム電池の形状には特に制約はない。シート状（いわゆるフイルム状）、折り畳み状、巻回型有底筒形、ボタン形等が用途に応じて選択される。

【0027】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例1~8および

比較例1~4について説明するが、本発明はこれらの実施例に限られない。

【0028】《実施例1》硫酸ニッケルと硫酸マンガン（モル比1:1）混合水溶液に、アンモニア水と水酸化ナトリウム水溶液を加えて共沈させ、150°Cで加熱・乾燥により、ニッケル-マンガン共沈水酸化物（ニッケル：マンガン原子比=1:1）を得た。このニッケル-マンガン共沈水酸化物を550°C大気中で焼成・粉碎し、ニッケル-マンガン水酸化物粉末を得た。ニッケル-マンガン水酸化物粉末と炭酸リチウム粉末を混合し、800°Cで窒素ガス雰囲気中で焼成・粉碎して平均粒径4μmの $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ を合成した。この粉末の $\text{Cu K}\alpha$ によるX線回折分析の結果、R-3m菱面体層状岩塩型構造であることが判った。また、酸化コバルト粉末と炭酸リチウム粉末を乾式混合し、大気中で820°C1.5時間焼成して粉碎・分级して平均粒径7μmの $\text{LiCoO}_2$ 粉末を得た。この粉末の $\text{Cu K}\alpha$ によるX線回折分析の結果、R-3m菱面体層状岩塩型構造であることが判った。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ と、 $\text{LiCoO}_2$ を重量比で50:50の割合で混合し、この混合物粉末を1t/cm<sup>2</sup>の圧力で油圧プレスして体積と重量から粉体プレス密度を求めたところ、3.17g/cm<sup>3</sup>であった。この混合物粉末とアセチレンブラックとポリフッ化ビニリデンとを83/10/7の重量比でアーチルビロドに加えつつホールミル混合し、スラリーとした。このスラリーを厚さ20μmのアルミニウム箔正極集電体上に塗布し、150°Cにて乾燥してN-メチルピロリドンを除去した。しかし後にロールプレス圧延をして正極体を得た。セバレータには厚さ2

30μmの多孔質ポリエチレンを用い、厚さ300μmの金属リチウム箔を負極に用い負極集電体にニッケル箔を使用し、電解液には1.0L $\text{LiPF}_6/\text{EC+DEC}$ （1:1）を用いてコインセル2030型をアルゴングローブボックス内で組立てた。25°Cの温度雰囲気下において、1mAで終止電圧4.3Vで充電し、定電流5mA（放電率1C）にて2.7Vまで放電して高電流放電特性を調べる一方、1mAで終止電圧4.3Vで充電し、定電流1mA（放電率0.2C）にて2.7Vまで放電する充放電サイクル試験を20回行ない、2回充放電後の初期放電容量と20回充放電後の放電容量との比率から容量維持率を求めた。また、電池安全性評価のため、4.3V充電後のセルを解体し、正極をエチレンカーボネートとともに密閉容器に入れて試料となし、差走査熱量測定装置を用い、昇温せめた時の発熱開始温度を求めた。その結果、初期容量は143mAh/g、1C容量/0.2C容量は93%、容量維持率は94%、発熱開始温度は203°Cであった。

【0029】《実施例2》リチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物のニッケルとマンガンの原子比を0.60:0.40とした $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$

と、 $\text{LiCoO}_2$ を重量比で50:50の割合で混合した他は、上記実施例1と同様に正極体および電池を作製し特性を評価した。その結果、初期容量は145mA·h/g、1C容量/0、2C容量は9.2%、容量維持率は9.4%、発熱開始温度は19.8°Cであった。

【0030】《実施例3》リチウムニッケルーマンガン複合酸化物のニッケルとマンガンの原子比が0.50:0.50である $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ と、 $\text{LiCoO}_2$ とを重量比で40:60の割合で混合した他は、上記実施例1と同様に正極体および電池を作製し特性を評価した。その結果、初期容量は150mA·h/g、1C容量/0、2C容量は9.4%、容量維持率は9.4%、発熱開始温度は19.5°Cであった。

【0031】《実施例4》リチウムニッケルーマンガン複合酸化物のニッケルとマンガンの原子比を0.55:0.45とした $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$ と、 $\text{LiCoO}_2$ とを重量比で30:70の割合で混合した他は、上記実施例1と同様に正極体および電池を作製し特性を評価した。その結果、初期容量は148mA·h/g、1C容量/0、2C容量は9.4%、容量維持率は9.5%、発熱開始温度は18.5°Cであった。

【0032】《実施例5》上記実施例1の硫酸ニッケルと硫酸マンガン（モル比1:1）混合水溶液に代えて、硫酸ニッケルと硫酸マンガンと硫酸コバルト（モル比9:9:2）混合水溶液を用いた他は、上記実施例1と同様にして正極活物質として平均粒径5μmの $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ を合成した。この粉末のCuKαによるX線回折分析の結果、R-3m菱面体層状岩塩型構造であることが判った。 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ と、 $\text{LiCoO}_2$ とを重量比で50:50の割合で混合し、この混合物粉末を1t/cm<sup>2</sup>の圧力で油圧プレスして体積と重量から粉体プレス密度を求めた結果3.15g/cm<sup>3</sup>であった。そして、上記実施例1と同様にして正極活物質として平均粒径5μmの $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ を合成した。この粉末のCuKαによるX線回折分析の結果、R-3m菱面体層状岩塩型構造であることが判った。 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ と、 $\text{LiCoO}_2$ とを重量比で50:50の割合で混合し、この混合物粉末を1t/cm<sup>2</sup>の圧力で油圧プレスして体積と重量から粉体プレス密度を求めた結果3.17g/cm<sup>3</sup>であった。

そして、上記実施例1と同様にして正極体および電池を作製し特性を評価したところ、初期容量は148mA·h/g、1C容量/0、2C容量は9.4%、容量維持率は9.5%、発熱開始温度は20.1°Cであった。

【0033】《実施例6》上記実施例1の硫酸ニッケルと硫酸マンガン（モル比1:1）混合水溶液に代えて、硫酸ニッケルと硫酸マンガンと硫酸クロム（モル比9:9:2）混合水溶液を用いた他は、上記実施例1と同様にして正極活物質として平均粒径5μmの $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$ を合成した。この粉末のCuKαによるX線回折分析の結果、R-3m菱面体層状岩塩型構造であることが判った。 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$ と、 $\text{LiCoO}_2$ とを重量比で50:50の割合で混合し、この混合物粉末を1t/cm<sup>2</sup>の圧力で油圧プレスして体積と重量から粉体プレス密度を求めた結果3.14g/cm<sup>3</sup>であった。そして、上記実施例1と同様にして正極体および

電池を作製し特性を評価したところ、初期容量は149mA·h/g、1C容量/0、2C容量は9.3%、容量維持率は9.5%、発熱開始温度は20.3°Cであった。

【0034】《実施例7》上記実施例1の硫酸ニッケルと硫酸マンガン（モル比1:1）混合水溶液に代えて、硫酸ニッケルと硫酸マンガンと硫酸鉄（モル比9:9:2）混合水溶液を用いた他は、上記実施例1と同様にして正極活物質として平均粒径5μmの $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ を合成した。この粉末のCuKαによるX線回折分析の結果、R-3m菱面体層状岩塩型構造であることが判った。 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ と、 $\text{LiCoO}_2$ とを重量比で50:50の割合で混合し、この混合物粉末を1t/cm<sup>2</sup>の圧力で油圧プレスして体積と重量から粉体プレス密度を求めた結果3.15g/cm<sup>3</sup>であった。そして、上記実施例1と同様にして正極体および電池を作製し特性を評価したところ、初期容量は143mA·h/g、1C容量/0、2C容量は9.3%、容量維持率は9.5%、発熱開始温度は20.6°Cであった。

【0035】《実施例8》上記実施例1の硫酸ニッケルと硫酸マンガン（モル比1:1）混合水溶液に代えて、硫酸ニッケルと硫酸マンガンと硫酸アルミニウム（モル比9:9:2）混合水溶液を用いた他は、上記実施例1と同様にして正極活物質として平均粒径5μmの $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ を合成した。この粉末のCuKαによるX線回折分析の結果、R-3m菱面体層状岩塩型構造であることが判った。 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ と、 $\text{LiCoO}_2$ とを重量比で50:50の割合で混合し、この混合物粉末を1t/cm<sup>2</sup>の圧力で油圧プレスして体積と重量から粉体プレス密度を求めた結果3.15g/cm<sup>3</sup>であった。そして、上記実施例1と同様にして正極体および電池を作製し特性を評価したところ、初期容量は141mA·h/g、1C容量/0、2C容量は9.4%、容量維持率は9.5%、発熱開始温度は20.6°Cであった。

【0036】《比較例1》上記実施例1において使用した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ を単独で使用した他は、上記実施例1と同様に正極体および電池を作製し特性を評価した。その結果、初期容量は130mA·h/g、1C容量/0、2C容量は8.5%、容量維持率は9.2%、発熱開始温度は23.0°Cであった。

【0037】《比較例2》硫酸ニッケルと硫酸マンガン（モル比0.70:0.30）混合水溶液に、アンモニア水と木酸化ナトリウム水溶液を加えて共沈させ、150°Cで加热・乾燥により、ニッケルーコバルトーマンガン共沈水酸化物（ニッケル：マンガン原子比=0.70:0.30）を得た。このニッケルーアンガマン共沈水酸化物を550°Cで大気中で焼成・粉碎し、ニッケルーアンガマン酸化物粉末を得た。このニッケルーアンガマン酸化物粉末と木酸化リチウム粉末を混合し、480°Cで焼

成し、さらに大気中で800°Cで焼成・粉碎してLiNi<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>を合成了。このLiNi<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>を単独で使用した他は、上記実施例1と同様に正極体および電池を作製し特性を評価した。その結果、初期容量は170mAh/g、1C容量/0.2C容量は86%、容量維持率は91%、発熱開始温度は200°Cであった。

【0038】(比較例3) 上記実施例1において使用したLiCoO<sub>2</sub>を単独で使用した他は、上記実施例1と同様に正極体および電池を作製し特性を評価した。その結果、初期容量は151mAh/g、1C容量/0.2C容量は95%、容量維持率は95%、発熱開始温度は156°Cであった。

【0039】(比較例4) 硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硝酸マンガン(モル比0.25:0.50:0.25)混合水溶液に、アンモニア水と水酸化ナトリウム水溶液を加えて共沈させ、150°Cで加熱・乾燥により、ニッケルーコバルトーマンガン共沈水酸化物(ニッケ

ル:コバルト:マンガン原子比=0.25:0.50:0.25)を得た。このニッケルーコバルトーマンガン共沈水酸化物を550°Cで大気中で焼成・粉碎し、ニッケルーコバルトーマンガン酸化物粉末を得た。このニッケルーコバルトーマンガン酸化物粉末と水酸化リチウム粉末を混合し、480°Cで焼成し、さらに大気中で80°Cで焼成・粉碎してLiNi<sub>0.25</sub>Co<sub>0.50</sub>Mn<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>を合成了。このLiNi<sub>0.25</sub>Co<sub>0.50</sub>Mn<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>を単独で使用した他は、上記実施例1と同様に正極体および電池を作製し特性を評価した。その結果、初期容量は160mAh/g、1C容量/0.2C容量は88%、容量維持率は87%、発熱開始温度は187°Cであった。

【0040】参考として、次表に上記実施例1~8および比較例1~4で用いた複合酸化物と評価結果をまとめて示す。

【表1】

	第1活物質	混合比 (%)	第2活物質	混合肥 (%)	容量 (mAh/g)	1C容量 0.2C容量 (%)	容量維持率 (%)	充電開始温度 (°C)
実施例1	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	50	$\text{LiCoO}_2$	50	1.43	93	94	203
実施例2	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	50	$\text{LiCoO}_2$	50	1.45	92	94	198
実施例3	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	40	$\text{LiCoO}_2$	60	1.50	94	94	195
実施例4	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	30	$\text{LiCoO}_2$	70	1.48	94	95	185
実施例5	$\text{LiNi}_{0.44}\text{Mn}_{0.44}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$	50	$\text{LiCoO}_2$	50	1.48	94	95	201
実施例6	$\text{LiNi}_{0.44}\text{Mn}_{0.44}\text{Cr}_{0.10}\text{O}_2$	50	$\text{LiCoO}_2$	50	1.49	93	95	203
実施例7	$\text{LiNi}_{0.44}\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$	50	$\text{LiCoO}_2$	50	1.43	93	95	206
実施例8	$\text{LiNi}_{0.44}\text{Mn}_{0.44}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	50	$\text{LiCoO}_2$	50	1.41	94	95	206
比較例1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	100	—	—	1.30	85	92	230
比較例2	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	100	—	—	1.70	86	91	200
比較例3	—	—	$\text{LiCoO}_2$	100	1.51	95	95	156
比較例4	$\text{LiNi}_{0.44}\text{Co}_{0.44}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	100	—	—	1.60	88	87	187

## 【0041】

【発明の効果】以上説明したように、リチウム遷移金属複合酸化物を主成分とする正極活物質層を備えたリチウム二次電池において、リチウム遷移金属複合酸化物に本発明の混合物を用いることにより、混合に用いたそれぞれの単独のリチウム遷移金属複合酸化物を用いた場合よ\*

\*り、高電流放電特性、容量、安全性のバランスが向上した電池性能が発現できる。

【0042】また、単独のリチウム遷移金属化合物からなり、かつ、混合に用いた遷移金属元素含量と同じである正極活物質を用いた場合より容量と安全性並びに充放電サイクル安定性の優れた電池性能を得ることができ

る。

---

フロントページの続き

(72)発明者 木村 貴志 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号 セイミケミカル株式会社内	F ターミ(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AJ12 AK03 AL06 AM03 AM05 AM07 DJ16 IJ17 IJ01 HJ02 HJ08 HJ13
(72)発明者 三原 卓也 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号 セイミケミカル株式会社内	5H050 AA02 AA08 AA15 BA17 CA08 CA09 CB07 CB12 EA10 EA24 FA17 FA19 HA01 HA02 HA08 HA13